

冶金设备用传热铜材料及其表面强化技术*

张德生, 王家超, 栾好鹏

(山东省冶金科学研究院, 山东 济南 250014)

摘要: 介绍了国内外冶金设备用结晶器、喷头、风口等典型传热零件的工况条件、失效形式及其所用材质的合金化、铸造、镀层、热喷涂、化学热处理技术研究与应用进展情况。

关键词: 传热件; 铜; 合金化; 表面强化

中图分类号: TG146.1+1 文献标识码: A 文章编号: 1004-4620(2002)05-0035-03

Heat Transfer Copper Material Used on Metallurgical Equipments and it's Surface Hardening Technique

ZHANG De-sheng, WANG Jia-chao, LUAN Hao-peng

(Shandong Metallurgical Research Institute, Jinan 250014, China)

Abstract: Introduces the service condition and damaging forms of the typical heat transfer copper spares used on metallurgical equipment such as mould, nozzle and tuyere both at home and abroad, also the progress of the research and application of alloying, casting, plating, thermal spraying and chemical heat treatment for the material.

Key words: heat transfer spare; Copper; alloying; surface hardening

1 引言

炼铁高炉风口、冷却壁、转炉氧枪喷头、连铸用结晶器、中间包等离子加热烧嘴、钢坯热切割割枪烧嘴等, 一面与高温液体或气体介质直接接触, 另一面与水或气体等冷却介质直接接触, 要求其材质具有下列特性: (1) 导热系数高; (2) 膨胀系数低; (3) 在高温下要有足够的强度; (4) 耐磨性能好; (5) 塑性好, 易于加工。显然, 比较接近上述要求的材料是铜。但是铜的膨胀系数较大, 致使零件容易变形, 耐磨性也较差。全国冶金企业每年耗铜近6亿元, 平均每生产1t钢消耗6元左右, 虽然占成本比重较小, 但相对于全国冶金行业较低的年盈利水平来说, 却吞掉了很大一块利润。因此, 开展对冶金设备用传热铜材料及其表面强化技术的研究和应用开发具有较大的学术价值和商业机会。

2 工况条件和失效形式

2.1 连铸结晶器

正常情况下, 结晶器内壁不直接受钢坯壳磨损和灼烧, 而受保护渣的磨损, 液面处结晶器内壁温度可达到 $250\sim 320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[1]。当铜板表面变得粗糙或变形(0.3mm), 或者底部在厚度方向的磨损超过1.5~2.0mm时, 将导致保护渣流入不均匀甚至产生气隙, 使钢坯冷却条件恶化造成缺陷。这时, 结晶器需要再加工, 每次加工从铜板上去掉1.5~2.0mm, 较大结晶器铜板可加工9次^[2]。结晶器寿命通常为10000~15000m钢坯^[2], 吨钢平均消耗铜材(管)0.03~0.05kg^[1]。目前国产与进口结晶器寿命差距不很大。

2.2 高炉风口

以前高炉风口的失效形式主要是迎火面的氧化和溅渣熔蚀。随着高温送风(风温 1000°C 以上,最高达 1300°C 以上)和喷煤($100\sim 200\text{kg/t}$ 铁)^[3~6]技术的普及,风口腔的氧化、磨损成为主要失效形式。风口失效的直接危害是导致休风,影响炉况稳定,降低生产效率。目前,国产风口寿命 $90\sim 180$ 天,欧美进口风口寿命 $360\sim 420$ 天,日本川崎钢铁公司的风口平均寿命超过了 1000 天,显示出很大的技术差距。

2.3 转炉氧枪喷头

转炉炼钢用二次燃烧氧枪,工作时,喷头埋入钢渣吹氧几分钟至十几分钟,受到钢水和CO燃烧的灼烧及钢渣的浸蚀。吹氧完毕提枪后,在冷却水的作用下迅速冷却到常温,产生较大的热应力。并且,提枪时嵌入喷头孔的钢渣急剧冷却收缩,对喷头造成磨损甚至嵌入式损伤。当喷头孔型因热疲劳和磨损变形超差后,吹氧效果降低,喷头就报废了。更为严重的是,喷头开裂漏水,甚至喷头与枪管接缝开裂脱落而掉入炉内,便会造成炸炉和人身伤亡恶性事故。目前,国产喷头寿命为 $170\sim 230$ 炉,欧美进口喷头寿命 $450\sim 500$ 炉,相差悬殊。

2.4 冷却壁和烧嘴

冷却壁外套,受内外温差产生的热应力而变形、开裂及内壁结垢冷却效率降低而烧毁是主要失效形式。中间包等离子加热烧嘴和钢坯割枪烧嘴受高压高速气流冲刷和交变热应力导致孔型超差而失效。它们均为易损件。

3 材料和表面强化技术的进展

3.1 合金化研究

20世纪70年代的研究结果表明,结晶器内壁热应力达到 115MPa ,而铜的屈服点为 $75\sim 100\text{MPa}$,表明纯铜做结晶器易发生永久变形^[1]。为提高结晶器寿命,减少铜消耗,研究开发了Cu—0.1Ag、Cu—0.7Cr、Cu—Cr—Zr合金。这些合金的优点是将铜的再结晶温度由 200°C 提高到 300°C 以上,而在钢液面处的结晶器内壁温度约 250°C 。Cu—Ag合金可通过冷加工提高强度20%。Cu—Cr、Cu—Cr—Zr可增加耐磨性,但使费用增加了30%~40%。据估计,当时世界上有70%的连铸结晶器是用Cu—Ag合金制造的,有20%用纯铜,10%用Cu—Cr—Zr合金。随着连铸技术和结晶器结构设计及冷却水软化技术和供水系统的改进,结晶器工作温度有所降低。近年鞍山钢铁学院的研究表明,115~136mm方坯结晶器,拉速 $1.5\sim 2.0\text{m/min}$ 的条件下,内壁最高温度为 125°C ,已远低于纯铜的再结晶温度。结晶器可在冷却硬化状态下工作,屈服强度可达到 $300\sim 380\text{MPa}$,而热应力最大值已降到 66MPa ^[7]。正因为如此,国内连铸普遍采用纯铜做结晶器,其使用寿命并未显示太大的差异。研究还表明,水软化处理和防结垢技术是重要的,若水质不良,铜壁冷面上沉积 $20\sim 40\mu\text{m}$ 的水垢,热面温度将上升 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。可见,在工作温度降低以后,提高传热零件的耐磨性成为主要问题,但要同时避免导热率的明显降低^[7]。

3.2 提高致密度和材质净化

目前市场上大部分风口、喷头、烧嘴、小型结晶器是在铸态下使用的。铸造缩松(无论是宏观的还是微观的)普遍存在,严重降低导热性和强度。因此,提高致密度的工艺技术应运而生,国内近几年已有少量产品投放市场。另一类是气体夹杂,对导热率有明显影响。

国内借鉴欧美技术开发了挤压铸造风口,在大中型高炉上同工况比较,已赶上了德国产品。强化冶炼、减一加压铸造可同时减少疏松和气体夹杂。纯铜经炉外精炼,在 $13\sim 133\text{Pa}$ 真空度下浇注,在 $0.5\sim 1.0\text{MPa}$ 压力下凝固,氧低于 $30\times 10^{-3}\%$,氢为 $1.0\times 10^{-4}\%$,无损探伤达到ASTME 272 I—III级标准,铸件质量达到国际同类产品的先进水平,用该技术生产的风口,已在宝钢等企业取代了进口产品。为了稳定控制含气量,个别冶金备件生产厂家采用了真空熔炼、真空浇注。

在严格操作条件下,铜熔炼铸造过程中的脱气相对于提高致密度是次要的。研究表明,压力铸造时,压力提高到 0.7MPa 以上,铸件致密度随压力增加而增大的速度非常低。

3.3 表面强化技术

3.3.1 镀层 在结晶器铜板内壁和风口顶端加上镀层, 主要目的是为了提高耐磨性。结晶器内壁上的镀层分为单一镀层和复合镀层。单一镀层: 在结晶器内壁表面镀铬, 其厚度为0.06~0.08mm, 最大可镀0.15mm, 由于铬的膨胀系数为 $0.084 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$, 铜的为 $0.165 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$, 工作一段时间后镀层会开始剥离。因此, 有的选择镀镍, 最厚达5mm。复合镀层: Ni—NiP—Cr三层复合镀层, 底层镀镍是为了防止膨胀系数的差异导致的剥离, 镍磷合金层高温下硬度较高以支持铬层。铬层除承受磨损外还可因高的光洁度而减少拉坯摩擦阻力。还有Ni—W—Fe镀层, HV380~780, 线胀系数与Cu大致相等, 高温强度稳定性好, 在高拉速连铸机(1.4~2.0m/min)上有应用成功的报道^[1]。为了防止风口的磨损, 有的厂家在风口的上半圆部分加上了约3mm厚的镀层^[6]。

镀层是迄今为止在结晶器上应用最广的表面强化方法。但存在的缺点很多。日本研究表明, 内壁表面温度, 镀镍的比镀铬的高很多, 而且镀镍比镀铬表面更容易粗糙化, 从而使结晶器保护渣不均匀流入, 其结果出现钢液与镀镍面接触凝固, 凝固壳粘着在镀镍面上, 因此使用镀镍结晶器时容易发生拉漏。镀铬层易剥落也危害不小。国内研究发现, 距出口约200mm处镀层脱落, 碎片嵌入铜基体后被拖出2~4mm高的锯齿形金属飞边^[7]。复合镀层的工艺复杂性和较高的成本可能是未获推广的主要原因。

3.3.2 热喷涂层 为了解决风口烧坏问题, 日本川崎钢铁公司风口制造厂和陶瓷喷涂厂共同研究开发出一种等离子喷涂风口, 平均使用寿命超过了1000天, 创出了世界风口寿命之最。相同工况下, 纯铜风口的寿命为90~120天, 喷NiCr—WC(NbC), 寿命延长到195天; 喷NiCr—NiCr+WC(NbC)—WC(NbC), 寿命225天; 喷NiCr—Ni+Al₂O₃—Al₂O₃, 寿命150天。国内也研制了热喷涂风口, 等离子喷涂Al₂O₃, 寿命提高0.5~2.0倍; 氧炔焰喷涂NiCrAlNi+Al₂O₃—Al₂O₃, 风口寿命提高95%, 但仅为64天; 氧炔焰喷涂NiAl—Ni+ZrO₂—Al₂O₃, 风口寿命提高到600天。值得指出的是, 除日本川崎外, 其它热喷涂风口均未推广应用, 原因是质量不稳定, 局部剥落后寿命锐减。热喷涂技术在结晶器和氧枪喷头上的应用, 至今未见公开报道。

3.3.3 化学热处理 苏联研究了铜的多种化学热处理工艺、组织、性能和应用效果^[8]。铜表面渗铝、钹、铝铬、铝硅后, 热稳定性和耐磨性可大幅提高。铬铝共渗后, 铜的耐磨性提高29倍, 在20倍浓硝酸中的耐蚀性提高99倍, 低于900℃时不发生强烈氧化并具有良好的耐激冷激热性, 导热性显著降低而具有“热障”作用, 在风口、结晶器、等离子割枪烧嘴上应用, 效果显著。

国内风口铜基铬铝硅多元共渗法获得了1.0~3.5mm渗层, 渗剂由铬铁、硅铁、耐火砖粉、铝粉和催化剂组成, 共渗温度为900~1000℃。使用寿命提高3.5倍^[9]。铜在SiH₄/H₂混合气氛中获得的渗硅层含有Cu₅Si与Cu₁₅Si₄化合物和铜硅固体, 抗氧化效果显著^[10]。笔者在山东省自然科学基金资助下, 运用铜的合金化原理进行了铝锰铬铁稀土多元共渗研究, 在900~950℃×4~8h条件下, 可获得1mm以上的共渗层^[11]。

从耐磨性、抗氧化性, 特别是从表层与基体的结合强度而言, 化学热处理应当是最好的选择, 但迄今未在冶金传热件上推广应用。原因是有两个问题未得到根本解决: 一个是过渡层合金化。国内外铜化学热处理渗剂多是照搬钢铁渗剂, 过渡层成分不是最佳铜合金组合, 甚至渗入了有害元素, 过渡层在工作过程中损坏而表层失去支撑。另一个问题是共渗过程中铜件的变形规律还无人研究, 这是铜化学热处理技术工业应用的最大障碍。因此, 按铜的合金化原理研究渗剂成分和工艺, 再针对不同的工件探讨共渗处理变形规律及防止措施, 是传热铜件表面强化技术的重点课题。

4 结语

4.1 冶金设备用传热铜材料及其表面强化技术研究与应用进程明显落后于结构改进和工况条件改善的进程。20世纪70年代以来, 国内外持续推出结晶器内壁曲线设计、冷却水环路改进、润滑剂、保护渣新配方、新结构风口、喷头等高新技术, 使其工作效率和服役寿命提高了数倍, 创造了巨大的经济效益。

4.2 前期冶金企业技术创新和挖潜的重点放在产品结构调整和占成本比重较大的炉料结构、水电风汽的优化配置以及设备主体的长寿高效之上。随着主要技术经济指标逼近阶段性极限, 冶金装备工作者已开始把目光移向包括传热件在内的易耗件上, 传热件材质及表面强化技术研究和应用正面临着突破性发展的机遇。

4.3 铜在传热件上的代用材料及其表面强化技术有良好的发展前景。尤其是石墨, 其价格低廉, 来源广

泛，有良好的导热性、自润滑性、耐蚀性、极小的线膨胀系数和足够的强度，只是抗高温氧化性极差，硬度太低，耐磨性不足^[12]。但石墨经1050℃粉末渗铬，可得到10μm的银白色渗层，由碳化物组成，硬度高达HV2000，耐磨性、热稳定性显著提高^[9]。

[返回上页](#)